

**Accession Nbr :**

2001-514204 [56]

**Sec. Acc. CPI :**

C2001-153552

**Title :**

Aqueous dispersions of acrylate-modified alkyd resin, used for production of coating, adhesive and sealing materials, obtained from allyloxylated alkyd resin by serial graft polymerization with acrylate monomers

**Derwent Classes :**

A14 A23 A81 A82 G02 G03

**Patent Assignee :**

(BADI ) BASF COATINGS AG

**Inventor(s) :**

KADAMBANDE V; RINK H

**Nbr of Patents :**

7

**Nbr of Countries :**


95

**Patent Number :**


 WO200140336 A2 20010607 DW2001-56 C08F-283/01 Ger 39p \*

AP: 2000WO-EP11616 20001122

DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB  
GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW  
MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW  
DSRW: AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL  
SZ TR TZ UG ZW

 DE19957161 A1 20010613 DW2001-56 C08L-067/08

AP: 1999DE-1057161 19991127

 AU200125080 A 20010612 DW2001-59 C08F-283/01

FD: Based on WO200140336

AP: 2001AU-0025080 20001122

BR200015790 A 20020716 DW2002-55 C08F-283/01

FD: Based on WO200140336


AP: 2000BR-0015790 20001122; 2000WO-EP11616 20001122

 EP1235867 A2 20020904 DW2002-66 C08F-283/01 Ger

FD: Based on WO200140336

AP: 2000EP-0988741 20001122; 2000WO-EP11616 20001122

DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

 US6627700 B1 20030930 DW2003-67 C08G-063/49

FD: Based on WO200140336

AP: 2000WO-EP11616 20001122; 2002US-0129383 20020821

MX2002003647 A1 20020801 DW2003-67 C08F-283/01

FD: Based on WO200140336

AP: 2000WO-EP11616 20001122; 2002MX-0003647 20020411

**Priority Details :**

1999DE-1057161 19991127

**IPC s :**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C08F-283/01 C08G-063/49 C08L-067/08 C08F-285/00 C08J-003/03 C08L-051/08 C09D-151/08 C09D-167/07  
C09D-167/08 C09J-167/08

**Abstract :**

WO200140336 A

**NOVELTY** - Aqueous dispersions of acrylate-modified alkyd resin, obtained from aqueous dispersions of allyloxy group-containing alkyd resin by graft polymerisation with a mixture of methacrylic acid and acid group-free comonomers followed by graft polymerisation (optionally repeated) with acid group-free monomers and optional acid monomers.

**DETAILED DESCRIPTION** - An aqueous dispersion (I) of acrylate-modified alkyd resin which can be produced in presence of water-miscible diol(s) by (1) dispersing alkyd resin(s) containing 0.1-10 wt.% lateral and/or terminal allyloxy groups in water to form dispersion 1, (2) graft polymerizing a mixture of methacrylic acid and unsaturated comonomer(s) with no carboxylic acid groups in dispersion 1 to form dispersion 2 and (3) graft polymerizing once or n times (3.1) acid group-free unsaturated monomer(s) and/or (3.2) mixtures of acid group-containing and acid group-free unsaturated monomer(s) in the dispersion from stage (2) or (2) to (n-1), with the proviso that the quantity of acid groups incorporated in stage (3) (or repetitions 3 to n) is not more than 90 mol% of the acid groups incorporated in stage (2).

**INDEPENDENT CLAIMS** are also included for:

- (a) air-drying coating materials, adhesives and sealing materials containing (I);
- (b) heat-curable coating, adhesive and sealing materials containing (I);
- (c) coatings, adhesive layers and seals made from these materials;
- (d) primed and unprimed substrates with coatings, adhesive layers or seals as above.

**USE** - In air-drying or heat-curable coating materials, adhesives and sealants. Used e.g. for painting, adhesive bonding and sealing operations on motor vehicles, industrial components (metal or plastic etc.), packaging, coils, electrical components and furniture, especially for the production of water-borne DIY paint, fillers, topcoats, basecoats and clearcoats.

**ADVANTAGE** - Aqueous dispersions of acrylate-modified alkyd resins, based on polyurethane-free alkyds and produced with so little solvent that it is no longer necessary to remove solvent from the dispersion. These dispersions have a high solid content and enable the production of non-yellowing coating materials with excellent flow properties and appearance and good resistance to weathering, acids and moisture, or adhesives and sealants with excellent adhesion and a long service life. (Dwg.0/0)

**Manual Codes :**

CPI: A04-F06E6 A04-F06E7 A05-E08 A10-C03 A12-A05B A12-A05E A12-B01A A12-R08 G02-A02C G02-A02E  
G03-B02D1 G03-B02E3 G04-B02

**Update Basic :**

2001-56

**Update Basic (Monthly) :**

2001-10

**Update Equivalents :**

2001-56; 2001-59; 2002-55; 2002-66; 2003-67

**Update Equivalents (Monthly) :**

2001-10; 2002-08; 2002-10; 2003-10

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Juni 2001 (07.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/40336 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:  
285/00, C09D 151/08, 167/07, 167/08

C08F 283/01,

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11616

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. November 2000 (22.11.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 57 161.9 27. November 1999 (27.11.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

**Veröffentlicht:**

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KADAMBANDE, Vijay [DE/DE]; Hoffmann-von-Fallersleben-Weg 1, 48165 Münster (DE). RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfener Weg 44, 48153 Münster (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS OF ACRYLATE MODIFIED ALKYD RESINS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DISPERSIONEN ACRYLATMODIFIZIERTER ALKYDHARZE UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: An aqueous dispersion of an acrylate modified alkyd resin which can be produced in the following manner in the presence of at least one watermixable diol: 1) at least one alkyd resin containing 0.1. 10 % side or terminal allyloxy groups in relation to the overall quantity thereof, is dispersed in water, resulting in dispersion 1; (2) a mixture of methacrylic acid and at least one other olefinically saturated monomer free of carboxylic acid groups is graft polymerized, resulting in dispersion 2; and (3) at least one acid-group free olefinically unsaturated monomer and/or at least one mixture of at least one acid-group containing olefinically unsaturated monomer and at least one acid-group free olefinically unsaturated monomer, in which dispersion 2 or 2 n-1 resulting from previous steps (2) or (2) (n-1) is graft polymerized once or n times, with the proviso that acid groups are incorporated in step (3) or repetitions thereof (3) (n), whereby the quantity of said acid groups corresponds to a maximum total of 90 mol % of the acid groups incorporated in step (2).

(57) Zusammenfassung: Wäßrige Dispersion eines acrylatmodifizierten Alkydharzes, herstellbar, indem man in der Gegenwart mindestens eines wassermischbaren Diols (1) mindestens ein Alkydharz, das, bezogen auf seine Gesamtmenge, 0,1 bis 10 Gew.-% seitenständige und/oder endständige Allyloxygruppen enthält, in Wasser dispergiert, wodurch die Dispersion 1 resultiert, (2) eine Mischung aus Methacrylsäure und mindestens einem weiteren carbonsäuregruppenfreien olefinisch ungesättigten Monomeren in der Dispersion 1 pfropfmischpolymerisiert, wodurch die Dispersion 2 resultiert, und (3) einmal oder n-mal (3.1) mindestens ein säuregruppenfreies olefinisch ungesättigtes Monomer und/oder (3.2) mindestens eine Mischung aus mindestens einem säuregruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren und mindestens einem säuregruppenfreien olefinisch ungesättigten Monomeren in der aus dem jeweils vorangehenden Verfahrensschritt (2) oder (2) bis (n-1) resultierenden Dispersion 2 oder 2 bis n-1 pfropfmischpolymerisiert, mit der Maßgabe, daß im Verfahrensschritt (3) oder dessen Wiederholungen (3) bis (n) Säuregruppen in einer Menge eingebaut werden, die insgesamt höchstens 90 Mol-% der im Verfahrensschritt (2) eingebauten Menge an Säuregruppen entspricht.

WO 01/40336 A2

## Wäßrige Dispersionen acrylatmodifizierter Alkydharze und ihre Verwendung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Dispersionen  
5 acrylatmodifizierter Alkydharze. Außerdem ist die Verwendung der neuen  
Dispersionen als neue lufttrocknende oder thermisch härtbare  
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen bzw. die Verwendung zu  
deren Herstellung Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Des weiteren sind  
neue Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auf und in grundierten oder  
10 ungrundierten Substraten, herstellbar aus den neuen Beschichtungsstoffen,  
Klebstoffen und Dichtungsmassen, Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Nicht  
zuletzt sind die neuen grundierten und ungrundierten Substrate, die die  
Beschichtungen, Klebstoffe und Dichtungen aufweisen, Gegenstand der  
vorliegenden Erfindung.

15

Alkydharze und modifizierte Alkydharze stellen aufgrund ihrer vorteilhaften  
anwendungstechnischen Eigenschaften in weltweit etwa einem Drittel aller  
Beschichtungsstoffe die Bindemittelbasis (vgl. hierzu auch Römpf Lexikon Lacke  
und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, »Alkydharze«,  
20 Seiten 20 bis 22). Es ist deshalb aus ökologischen Gründen von großer  
Bedeutung, Alkydharze und insbesondere modifizierte Alkydharze zur Verfügung  
zu stellen, die in Wasser löslich oder dispergierbar sind, ohne daß sich ihre  
vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften verschlechtern, und so die  
Basis für wäßrige Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen bilden  
25 können.

Alkydharze bieten generell den Vorteil, daß sie für die Filmbildung keine  
Colösemittel benötigen. Von Nachteil ist, daß sie für die Trocknung  
verhältnismäßig lange Zeit brauchen. Dispersionen von Acrylatcopolymerisaten  
30 trocknen zwar schneller, benötigen aber Colösemittel für eine gute Filmbildung.

Acrylatmodifizierte Alkydharze vereinigen die beiden Vorteile der Einzelkomponenten, ohne daß man hierbei deren Nachteile in Kauf nehmen muß. Es ist deshalb wirtschaftlich und technisch von großer Bedeutung insbesondere diese Alkydharze im oben genannten Sinne weiterzuentwickeln.

5

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/13404 ist die Herstellung einer wäßrigen Dispersion eines acrylatmodifizierten Alkydharzes bekannt, bei den man zunächst ein Polyurethan-Alkydharz in Methylethylketon herstellt. Nach der Neutralisation des Polyurethan-Alkydharzes wird es in Wasser dispergiert, wonach man das Methylethylketon bis auf einen Restanteil durch azeotrope Destillation entfernt. Anschließend wird in dieser Dispersion mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer, das im wesentlichen außer der Doppelbindung keine weiteren reaktionsfähigen funktionellen Gruppen aufweist, (co)polymerisiert. Diese wäßrigen Dispersionen liefern hochqualitative, vergilbungsarme, witterungsstabile, kratzfeste und hochglänzende Beschichtungen. Indes weisen sie den Nachteil auf, daß sie nur auf der Basis der vergleichsweise teuren Polyurethane hergestellt werden können. Des weiteren entfällt die Möglichkeit, das Eigenschaftsprofil der Dispersionen über den Einbau reaktiver funktioneller Gruppen weiter zu variieren. Nicht zuletzt bereitet die azeotrope Destillation der verhältnismäßig großen Mengen an Lösemitteln sicherheitstechnische und wirtschaftliche Probleme.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue wäßrige Dispersionen acrylatmodifizierter Alkydharze bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern bei deren Herstellung, nur so geringe Mengen an Lösemitteln verwendet werden müssen, daß ihre Entfernung aus den Dispersionen nicht mehr notwendig ist. Außerdem sollen die neuen wäßrigen Dispersionen auch auf der Basis von polyurethanfreien Alkydharzen herstellbar sein. Des weiteren sollen bei der Herstellung der neuen wäßrigen Dispersionen die Alkydharze mit olefinisch ungesättigten Monomeren modifiziert

werden können, die neben der olefinisch ungesättigten Doppelbindung noch reaktive funktionelle Gruppen enthalten. Darüber hinaus sollen die neuen wäßrigen Dispersionen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen liefern, die sich breit anwenden lassen und Beschichtungen, Klebschichten und  
5 Dichtungen von besonders hoher Qualität und langer Gebrauchsdauer ergeben.

Demgemäß wurde die neue wäßrige Dispersion eines acrylatmodifizierten Alkydharzes, gefunden, das herstellbar ist, indem man in der Gegenwart mindestens eines wassermischbaren Diols

10

- (1) mindestens ein Alkydharz, das, bezogen auf seine Gesamtmenge, 0,1 bis 10 Gew.-% seitenständige und/oder endständige Allyloxygruppen enthält, in Wasser dispergiert, wodurch die Dispersion 1 resultiert,
- 15 (2) eine Mischung aus Methacrylsäure und mindestens einem weiteren carbonsäuregruppenfreien olefinisch ungesättigten Monomeren in der Dispersion 1 pfpmpmischpolymerisiert, wodurch die Dispersion 2 resultiert, und
- 20 (3) einmal oder n-mal
  - (3.1) mindestens ein säuregruppenfreies olefinisch ungesättigtes Monomer und/oder
  - 25 (3.2) mindestens eine Mischung aus mindestens einem säuregruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren und mindestens einem säuregruppenfreien olefinisch ungesättigten Monomeren

in der aus dem jeweils vorangehenden Verfahrensschritt (2) oder (2) bis (n-1)  
30 resultierenden Dispersion 2 oder 2 bis n-1 pfpmpmischpolymerisiert, mit der



Maßgabe, daß im Verfahrensschritt (3) oder dessen Wiederholungen (3) bis (n) Säuregruppen in einer Menge eingebaut werden, die insgesamt höchstens 90 Mol-% der im Verfahrensschritt (2) eingebauten Menge an Säuregruppen entspricht.

- 5 Im folgenden wird die neue wäßrige Dispersion eines acrylatmodifizierten Alkydharzes als erfindungsgemäße Dispersion bezeichnet,

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

- 10 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die erfindungsgemäßen Dispersionen auch bei Teilchengrößen von bis zu 1 µm stabil und frei von Stippen waren und dies obwohl sie weitgehend frei waren von organischen Lösemitteln. Des weiteren war es überraschend, daß bei ihrer Herstellung weitgehend auf organische Lösemittel,  
15 die aus der Dispersion wieder entfernt werden müssen, verzichtet werden konnte. Des weiteren überraschte die außerordentlich breite Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Dispersion, die weit über die technologischen Gebiete, in denen acrylatmodifizierte Alkydharze und ihre Dispersionen üblicherweise verwendet werden, hinausgeht.

20

Die erfindungsgemäße Dispersion weist einen hohen Festkörpergehalt auf. Vorzugsweise liegt dieser bei 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 70, besonders bevorzugt 20 bis 65, ganz besonders bevorzugt 30 bis 60 und insbesondere 40 bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der erfindungsgemäßen Dispersion

25

- Der wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Dispersion ist das acrylatmodifizierte Alkydharz. Sein Molekulargewicht kann sehr breit variieren und richtet sich in erster Linie nach dem jeweiligen Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Dispersion. Vorzugsweise liegt sein zahlenmittleres  
30 Molekulargewicht bei 2.000 bis 100.000, insbesondere 2.000 bis 50.000. Ebenso

können die Säurezahl und die Hydroxylzahl breit variieren. Vorzugsweise liegt die Säurezahl bei 20 bis 70, insbesondere 30 bis 40 mg KOH/g, und die Hydroxylzahl liegt vorzugsweise bei 10 bis 150 und insbesondere 30 bis 90 mg KOH/g. Die Glasübergangstemperatur kann ebenfalls sehr breit variieren.

5 Erfindungsgemäß ist es jedoch von Vorteil, wenn sie oberhalb 0°C liegt. Vorzugsweise liegt sie bei 1 bis 80, insbesondere 2 bis 60°C.

Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden acrylatmodifizierten Alkydharzes geht aus von einem Alkydharz das vorzugsweise ein zahlenmittleres

10 Molekulargewicht von 1.000 bis 3.000 und insbesondere 1.000 bis 2.000 aufweist. Vorzugsweise liegt die Säurezahl bei 15 bis 40, insbesondere 30 bis 35 mg KOH/g. Die Hydroxylzahl liegt vorzugsweise bei 30 bis 150 und insbesondere 40 bis 60 mg KOH/g. Die Iodzahl nach DIN 53241-1 beträgt 0 bis 200, insbesondere 50 bis 200 g Iod/100g. Vorzugsweise liegt die Glasübergangstemperatur des

15 Alkydharzes unter 0°C, insbesondere bei -70 bis -10°C. Der Ölgehalt der Alkydharze kann ebenfalls sehr breit variieren und richtet sich vor allem nach den Erfordernissen des jeweiligen Verwendungszwecks. Vorzugsweise wird ein Gehalt an Fettsäure bzw. ein Ölgehalt von 20 bis 80 und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% (berechnet als Triglycerid; Öllänge), jeweils bezogen auf das Alkydharz,

20 angewandt.

Erfindungsgemäß sind die seitenständigen und/oder endständigen Allyloxygruppe in dem Alkydharz in einer Menge von, jeweils bezogen auf das Alkydharz, 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 9, bevorzugt 0,3 bis 8, besonders bevorzugt, 0,4 bis 7,

25 ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 6 und insbesondere 0,6 bis 5 Gew.-% enthalten. Das Sauerstoffatom der Allyloxygruppe kann Bestandteil einer Urethangruppe, einer Estergruppe oder einer Ethergruppe sein, die den Allylrest mit der Hauptkette des Alkydharzes verbindet. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Sauerstoffatom um den Bestandteil einer Ethergruppe, d.h., erfindungsgemäß

30 werden Allylethergruppen bevorzugt verwendet.

Die Herstellung der Alkydharze weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung von Alkydharzen aus gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, 5 kurzkettigen und langkettigen Alkylmonocarbonsäuren (Öle, Fettsäuren), aromatischen, gegebenenfalls alkylsubstituierten Monocarbonsäuren, aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und – sofern existent – deren Anhydriden, Hydroxycarbonsäuren, Diolen und höherfunktionellen Polyolen, und Verbindungen, durch die Allyloxygruppen eingeführt werden. Darüber hinaus 10 können höherfunktionelle aromatische Carbonsäuren wie Pyromellithsäure, Hemimellithsäure und/oder Mellithsäure und/oder deren Anhydride, Addukte von üblichen und bekannten Polyisocyanaten mit Verbindungen, die isocyanatreaktive funktionelle Gruppen wie Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen enthalten, Abietinsäure, Kollophonium, Epoxide, und/oder epoxidierte Fettsäuren als 15 zusätzliche Ausgangsprodukte verwendet werden.

Geeignet für die Synthese sind die üblicherweise für Kondensationsreaktionen verwendeten Rührkessel.

20 Beispiele geeigneter Alkylmonocarbonsäuren sind beispielsweise in natürlichen Ölen wie Leinöl, Sojaöl, Tallöl, Saffloröl, Baumwollsaatöl, Ricinusöl, Sonnenblumenöl, Erdnußöl, Holzöl oder Ricinenöl enthalten. Die daraus gewonnen Fettsäuren sind Leinöl-, Sojaöl-, Tallöl-, Saffloröl-, Baumwollsaatöl-, Ricinusöl-, Sonnenblumenöl-, Erdnußöl-, Holzöl- oder Ricinenölfettsäure. 25 Außerdem kommen Isononansäure, 2-Ethylhexansäure, Kokosfettsäure, Stearinsäure und/oder Juvandolefettsäure in Betracht.

Beispiele geeigneter aromatischer Monocarbonsäuren sind Benzoesäure oder p-tert.- Butylbenzoesäure.

30

- Beispiele geeigneter Dicarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, Halogenphthalsäuren wie Tetrachlor- oder Tetrabromphthalsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydrophthalsäure. Die cycloaliphatischen Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.
- Beispiele geeigneter Hydroxycarbonsäuren sind 2-, 3-, 4-Hydroxybenzoesäure, Rizinolsäure, Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure, Dihydroxybenzoesäure, 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure.
- Beispiele geeigneter Diole sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, die stellungsisomeren Diethyloctandiole, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpro-pandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3, 2-Cyclohexyl-2-methylpropandiol-1,3, 2,5-Dimethyl-hexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexan-

diol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4,  
2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol oder  
1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol. Zusätzlich oder anstelle von diesen Diolen  
können auch höhermolekulare Diole wie Polyesterdiole oder Polyetherdiole  
5 verwendet werden. Vorzugsweise werden die niedermolekularen Diole  
angewandt.

Beispiele geeigneter Polyole sind Triole wie Trimethylolethan, Trimethylolpropan  
oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan, Tetrole wie Pentaerythrit oder  
10 Homopentaerythrit oder Zuckeralkohole wie Threit oder Erythrit oder Pentite wie  
Arabit, Adonit oder Xylit oder Hexite wie Sorbit, Mannit oder Dulcit.

Beispiele geeigneter Verbindungen zur Einführung von seitenständigen und/oder  
endständigen Allyloxygruppen sind Allylalkohol, 2-Hydroxyethylallylether, 3-  
15 Hydroxypropylallylether, Trimethylolpropanmono- oder -diallylether,  
Glycerinmono- oder -diallylether, Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether,  
Mannitmono-, -di-, -tri- oder tetraallylether, Dihydroxypropionsäure-, Di-  
hydroxybernsteinsäure-, Dihydroxybenzoesäure-, 2,2-Dimethylolessigsäure-, 2,2-  
Dimethylolpropionsäure-, 2,2-Dimethylolbuttersäure- oder 2,2-  
20 Dimethylolpentansäureallylester oder Allylurethan, von denen  
Trimethylolpropanmonoallylether von Vorteil ist und deshalb erfindungsgemäß  
bevorzugt verwendet wird.

Die vorstehend beschriebenen Ausgangsprodukte werden derart ausgewählt und  
25 in derartigen Mengen verwendet, daß Alkydharze des vorstehend beschriebenen  
Eigenschaftsprofils resultieren. Der Fachmann kann daher die jeweils geeigneten  
Ausgangsprodukte und Mengenverhältnisse leicht anhand seines allgemeinen  
Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher orientierender  
Vorversuche ermitteln.

30

Vor ihrer weiteren Umsetzung werden die allyloxygruppenhaltigen Alkydharze mit mindestens einem wasserlöslichen oder -dispergierbaren Diol, bevorzugt Ethylenglykol, Propylenglykol und/oder Butylenglykol, insbesondere Propylenglykol, angelöst. Vorzugsweise werden nur solche Mengen angewandt, 5 daß die resultierende Mischung flüssig ist. Bevorzugt werden 2 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Diol, bezogen auf die Mischung, verwendet.

Erfindungsgemäß werden die allyloxygruppenhaltigen Alkydharze in einem wässrigen Medium dispergiert, wodurch die Dispersion 1 resultiert.

10

Das wäßrige Medium enthält im wesentlichen Wasser. Vorzugsweise enthält es außerdem mindestens ein Neutralisationsmittel, mit dem die in dem Alkydharz vorhandenen Säuregruppen partiell oder vollständig neutralisiert werden. Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für die potentiell anionischen Gruppen 15 des Alkydharzes sind Alkali- und Erdalkalihydroxide, -oxide, -carbonate, oder -hydrogencarbonate sowie Ammoniak oder Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, 2-Aminomethylpropanol, Dimethylisopropylamin, Dimethylisopropanolamin oder 20 Triethanolamin.

Des weiteren kann das wäßrige Medium in untergeordneten Mengen organische Lösemittel und/oder sonstige gelöste feste, flüssige oder gasförmige organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe enthalten. Im 25 Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff „untergeordnete Menge“ eine Menge zu verstehen, welche den wäßrigen Charakter des wäßrigen Mediums nicht aufhebt. Beispiele für geeignete organische Lösemittel sind die vorstehend beschriebenen wassermischbaren Diole, die der Dispersion 1 direkt und/oder über die Monomer- und/oder Initiatorzuläufe der nachfolgend

beschriebenen Pfropfmischpolymerisationsstufen (2) bis (n) zugeführt werden können.

Nicht zuletzt kann das wäßrige Medium mindestens eines der nachstehend  
5 beschriebenen lacküblichen Additive enthalten. Geeignet sind alle Additive, die die mehrstufige Pfropfmischpolymerisation der olefinisch ungesättigten Monomere nicht partiell oder vollständig inhibieren.

Bei dem wäßrigen Medium kann es sich aber auch um reines Wasser handeln.

10

Erfindungsgemäß werden in der Dispersion 1 in einer Stufe (2) Methacrylsäure und mindestens ein weiteres olefinisch ungesättigtes Monomer pfropfmischpolymerisiert. Die weiteren olefinisch ungesättigten Monomeren können außer den olefinisch ungesättigten Doppelbindungen noch reaktive  
15 funktionelle Gruppen – ausgenommen Carboxylgruppen –, beispielsweise isocyanatreaktive, carbamatreaktive, N-methylol- oder N-methyloletherreaktive oder alkoxycarbonylaminoreaktive Gruppen enthalten. Wesentlich ist hierbei, daß diese reaktiven funktionellen Gruppen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen und der nachfolgenden Lagerung der erfindungsgemäßen  
20 Dispersionen keine Reaktionen mit den Carboxylgruppen der Methacrylsäure oder mit anderen gegebenenfalls vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen eingehen. Ein Beispiel für reaktive funktionelle Gruppen, die diese Anforderungen erfüllen, ist die Hydroxylgruppe.

25 Beispiele für geeignete weitere Monomere (a), die für die Herstellung der erfindungsgemäßen acrylatmodifizierten Alkydharze und der erfindungsgemäßen Dispersionen verwendet werden können, sind:

**Monomere (a1):**

Hydroxyalkylester der Acrylsäure, der Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der

5 Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Ethacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat oder -crotonat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder

10 Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat oder -monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether. Diese

15 höherfunktionellen Monomeren (a1) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen, es sei denn, die erfindungsgemäßen

20 Pfpmpmischpolymerisate sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen. So kann der Anteil an Trimethylolpropandiallylether 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a1) bis (a6) betragen.

25 **Monomere (a2):**

(Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat, -methacrylat, -crotonat oder -ethacrylat; cycloaliphatische

30 (Meth)acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäureester, insbesondere



Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-  
methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, -crotonat oder -ethacrylat;  
(Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäureoxaalkylester oder -  
oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und  
5 Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von  
vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte  
hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäure-, Crotonsäure- oder  
Ethacrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen  
höherfunktionelle (Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäurealkyl- oder  
10 -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-,  
Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-,  
Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -  
1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder  
Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat sowie die analogen Ethacrylate  
15 oder Crotonate enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei  
unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a2) solche  
Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der  
Polyacrylatharze führen, es sei denn, die erfindungsgemäßen acrylatmodifizierten  
Alkydharze sollen in der Form von vernetzten Mikrogeleilchen vorliegen.

20

**Monomere (a3):**

Mindestens eine Säuregruppe, ausgenommen eine Carboxylgruppe, pro Molekül  
tragendes olefinisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen  
Monomeren, beispielsweise olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren  
25 bzw. deren Teilester, wie Ethen-, Propen- oder Butensulfonsäure oder -  
phosphonsäure oder Alkyl- oder Arylmonoester der Phosphonsäuren wie Ethen-,  
Propen- oder Butenphosphonsäuremethyl-, -ethyl- oder -phenylester. In diesen  
Monomeren sind die olefinischen Doppelbindungen vorzugsweise endständig.

30 **Monomere (a4):**

Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die

5 Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an

10 einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylene. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten

15 aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

#### **Monomere (a5):**

Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18

20 C-Atomen je Molekül. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder

25 Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen.

#### **30 Monomere (a6):**

Im wesentlichen säuregruppenfreie olefinisch ungesättigte Monomere wie

- 5 - Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;
- 10 - Methylolierte (Meth)Acrylsäureamide wie N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid, die insbesondere dann eingesetzt werden, wenn die erfindungsgemäßen acrylatmodifizierten Alkydharze selbstvernetzende Eigenschaften haben sollen (vgl. hierzu Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276);
- 15 - vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, Arylstyrole, insbesondere Diphenylethylen, und/oder Vinyltoluol;
- 20 - Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie 25 Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylester der Versatic®-Säuren, die unter dem Markennamen VeoVa® von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden (ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen) und/oder der 30 Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder

- Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, olefinisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

15 Aus diesen vorstehend beispielhaft beschriebenen weiteren geeigneten Monomeren (a) kann der Fachmann die für den jeweiligen Verwendungszweck besonders gut geeigneten Monomeren (a) anhand ihrer bekannten physikalisch chemischen Eigenschaften und Reaktivitäten leicht auswählen. Gegebenenfalls kann er zu diesem Zwecke einige wenige orientierende Vorversuche durchführen. Insbesondere wird er hierbei darauf achten, daß die Monomeren (a) keine reaktiven funktionellen Gruppen, insbesondere (potentiell) ionische funktionelle Gruppen, enthalten, die mit den Carboxylgruppen der monomeren oder einpolymerisierten Methacrylsäure unerwünschte Wechselwirkungen eingehen.

25 Sollen die erfindungsgemäßen acrylatmodifizierte Alkydharze in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen, werden höherfunktionelle Monomere (a), insbesondere die vorstehend beschriebenen höherfunktionellen Monomeren (a1) und/oder (a2), in Mengen angewandt, die zu einer gezielten Vernetzung der aufgepfropften (Co)Polymerisate führen.

30

Erfindungsgemäß resultieren besondere Vorteile, wenn die Monomeren (a) so ausgewählt werden, daß das Eigenschaftsprofil der aufgepfropften (Co)Polymerisate im wesentlichen von den vorstehend beschriebenen  
5 (Meth)Acrylatmonomeren (a) bestimmt wird, wobei die anderen Monomeren (a) dieses Eigenschaftsprofil in vorteilhafter Weise breit variieren.

Erfindungsgemäß resultieren ganz besondere Vorteile, wenn Gemische der Monomeren (a1), (a2) und (a6) sowie gegebenenfalls (a3) verwendet werden.

10

Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfindungsgemäßen acrylatmodifizierten Alkydharze keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methode der radikalischen Emulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators, so wie sie  
15 beispielsweise in den Patentschriften DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 522 420 beschrieben wird.

Hierbei können die Monomeren (a) und die Methacrylsäure auch mit Hilfe eines Teils einer Dispersion 1 und Wasser in eine Präemulsion gebracht werden, die  
20 dann langsam einer Vorlage zudosiert wird, worin die eigentliche Emulsionspolymerisation abläuft.

Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind öllösliche freie Radikale bildende Initiatoren wie Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder  
25 Dicumyl-peroxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl-hexanoat oder tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; oder C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,1

bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren (a), eingesetzt.

In den wäßrigen Emulsionen werden dann Methacrylsäure und die Monomeren  
5 (a) mit Hilfe der vorstehend genannten radikalbildenden Initiatoren bei Temperaturen von 0 bis 95°C und vorzugsweise 40 bis 95 °C polymerisiert. Bei Arbeiten unter Überdruck kann die Polymerisation auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt werden.

10 Hierbei kann mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen werden. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und einige Zeit später, beispielsweise etwa eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist,  
15 beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5 bis 10 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. „Im wesentlichen vollständig  
20 umgesetzt“ soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomerengehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

25 Als Reaktoren für die Pfropfmischpolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE-B-1 071 241 oder EP-A-0 498 583 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben  
30 werden, in Betracht.

Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil, den Monomierzulauf und den Initiatorzulauf mit mindestens einem der vorstehend beschriebenen wasserlöslichen Diole, insbesondere Propylenglykol, zu versetzen.

5

In dieser Weise resultiert nach dem Verfahrensschritt (2) die Dispersion 2.

Erfindungsgemäß wird in der Dispersion 2 im Verfahrensschritt (3) mindestens eines der vorstehend beschriebenen säuregruppenfreien Monomeren (a)  
10 (co)polymerisiert, wobei die vorstehend beschriebenen Methoden und Vorrichtungen angewandt werden.

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in der Dispersion 2 im Verfahrensschritt (3) mindestens eine Mischung aus

15

- mindestens einem säuregruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a3) und/oder mindestens einem carboxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a7) wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und/oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester; und

20

- mindestens einem säuregruppenfreien olefinisch ungesättigten Monomeren, insbesondere mindestens einem der vorstehend beschriebenen säuregruppenfreien Monomeren (a)

25

copolymerisiert bzw. pfropfmischpolymerisiert. Auch hier kommen die vorstehend beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen zur Anwendung.

30

Erfindungsgemäß dürfen bei dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens nur Säuregruppen in einer Menge eingebaut werden, die insgesamt höchstens 90 Mol-%, vorzugsweise höchstens 80 Mol-%, bevorzugt höchstens 60 Mol-%, besonders bevorzugt höchstens 50 Mol-%, ganz besonders bevorzugt höchstens 40 Mol-% und insbesondere höchstens 30 Mol-% der im vorangegangenen Verfahrensschritt (2) eingebauten Menge an Säuregruppen entspricht.

Erfindungsgemäß resultiert aus dem Verfahrensschritt (3) die erfindungsgemäße Dispersion.

10

Es ist der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Dispersion, daß deren Eigenschaftsprofil durch die Wiederholung des Verfahrensschritts (3) in vorteilhafter Weise variiert werden kann.

15

Der Verfahrensschritt (3) kann hierbei einmal wiederholt werden, wodurch aus der Dispersion 3 im Verfahrensschritt (4) eine weitere erfindungsgemäße Dispersion resultiert. Der Verfahrensschritt (3) kann indessen mehrfach, d. h. n-mal, wiederholt werden, wodurch aus den Dispersionen 2 bis n-1 stets erfindungsgemäße Dispersionen 3 bis n resultieren, die indes in ihrem jeweiligen Eigenschaftsprofil gegenüber der im jeweils vorangegangenen Verfahrensschritt erzeugten Dispersion modifiziert sind. Im allgemeinen reicht es hierbei aus, den Verfahrensschritt (3) zweimal zu wiederholen. In speziellen Fällen kann er auch dreimal und mehr wiederholt werden.

25

Eine weitere besondere Variante ergibt sich, wenn bei der Wiederholung des Verfahrensschritts (3) eine Mischung aus mindestens einem säuregruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren und mindestens einem säuregruppenfreien olefinisch ungesättigten Monomeren verwendet wird, wenn in dem vorangegangenen Verfahrensschritt (3) mindestens ein säuregruppenfreies

30



Monomer verwendet wurde. Dies gilt auch umgekehrt, d. h., daß bei der Wiederholung des Verfahrensschritts (3) mindestens ein säuregruppenfreies Monomer verwendet wird, wenn im vorangegangenen Verfahrensschritt (3) die Mischung angewandt wurde.

5

Auch bei den Wiederholungen des Verfahrensschritt (3) werden die vorstehend beschriebenen Vorrichtungen und Verfahren angewandt. Hinsichtlich der Obergrenzen der Säuregruppen, die durch den Verfahrensschritt (3) und seine Wiederholungen eingebaut werden, gilt das vorstehend Gesagte.

10

In den erfindungsgemäßen acrylatmodifizierten Alkydharzen kann das Verhältnis von pfropfmischpolymerisiertem Polyacrylat zu Alkydharz sehr breit variieren. Vorzugsweise liegt der Anteil, bezogen auf das erfindungsgemäße acrylatmodifizierte Alkydharz, bei 20 bis 80, bevorzugt 30 bis 70, besonders  
15 bevorzugt 40 bis 60 und insbesondere 45 bis 55 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen acrylatmodifizierten Alkydharze können aus den erfindungsgemäßen Dispersionen, in denen sie anfallen, isoliert und den unterschiedlichsten Verwendungszwecken, insbesondere in lösemittelhaltigen,  
20 wasser- und lösemittelfreien pulverförmigen festen oder wasser- und lösemittelfreien flüssigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen, zugeführt werden.

Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, die erfindungsgemäßen Dispersionen  
25 als solche für die Herstellung von wäßrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen oder als wäßrige Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen zu verwenden, die lufttrocknend, thermisch härtbar oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sind. In der Verwendung als Beschichtungsstoffe zeigen sie hervorragende Filmbildungseigenschaften.

30

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Klebstoffe können außer den erfindungsgemäßen acrylatmodifizierten Alkydharze weitere geeignete übliche und bekannte Bestandteile in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter Bestandteile sind die nachstehend beschriebenen lacküblichen Additive, soweit  
5 sie für die Herstellung von Klebstoffen in Betracht kommen.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dichtungsmassen können ebenfalls außer den erfindungsgemäßen acrylatmodifizierten Alkydharze weitere geeignete übliche und bekannte Bestandteile in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter  
10 Bestandteile sind ebenfalls die nachstehend beschriebenen lackübliche Additive, soweit sie für die Herstellung von Dichtungsmassen in Betracht kommen.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind vor allem für die Herstellung wäßriger Beschichtungsstoffe, insbesondere wäßriger Lacke, geeignet. Beispiele für  
15 erfindungsgemäße wäßrige Lacke sind Malerlacke, insbesondere „Do-it-yourself“-Malerlacke, Füller, Unidecklacke, Wasserbasislacke und Klarlacke.

In den wäßrigen Lacken sind die erfindungsgemäßen acrylatmodifizierten Alkydharze vorteilhafterweise in einer Menge von 1,0 bis 90, bevorzugt 2,0 bis  
20 80, besonders bevorzugt 3,0 bis 70, ganz besonders bevorzugt 4,0 bis 60 und insbesondere 5,0 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen wäßrigen Lacks, enthalten.

Darüber hinaus können die wäßrigen Lacke mindestens ein lackübliches Additiv  
25 enthalten.

Anwendungstechnisch bedeutsame lackübliche Additive sind farb- und/oder effektgebende Pigmente. Die Pigmente können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen. Die erfindungsgemäßen wäßrigen Lacke  
30 gewährleisten daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine

- universelle Einsatzbreite und ermöglichen die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte. Beispiele geeigneter Pigmente gehen aus Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente«; Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis 5 »Metallpigmente«; Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«; Seiten 451 bis 453, »Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«; Seite 563, »Thioindigo-Pigmente«; und Seite 567, »Titandioxid-Pigmente«; hervor.
- 10 Weitere anwendungstechnisch bedeutsame lackübliche Additive sind Vernetzungsmittel. Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Aminoplastharze. Beispiele geeigneter Aminoplastharze sind üblich und bekannt, und zahlreiche Produkte sind im Handel erhältlich.
- 15 Beispiele gut geeigneter Aminoplastharze sind Melaminharze, Guanaminharze oder Harnstoffharze. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, und das 20 Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., oder auf das Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., verwiesen. Des weiteren kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder 25 Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology 30 Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Außer diesen Vernetzungsmitteln oder anstelle von diesen können noch weitere Vernetzungsmittel vorhanden sein. Beispiele geeigneter weiterer Vernetzungsmittel sind Siloxangruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, 5 Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate und/oder Tris(alkoxycarbonylamino)triazine wie sie in den Patentschriften US-A-4 939 213, US-A-5 084 541, US-A-5 288 865 oder EP-A-0 604 922 beschrieben werden.

10

Je nach der Reaktivität des weiteren Vernetzungsmittels kann es den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen direkt zugesetzt werden, wodurch ein sogenanntes Einkomponentensystem resultiert. Handelt es sich indes um ein besonders reaktives Vernetzungsmittel, 15 wie ein Polyisocyanat oder ein Epoxid, wird dieses im allgemeinen erst kurz vor der Verwendung den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen zugesetzt. Hierbei resultiert ein sogenanntes Zwei- oder Mehrkomponentensystem.

20 Die Anwendung von Vernetzungsmitteln entfällt, wenn die erfindungsgemäßen wäßrigen Lacke lufttrocknend, d.h. oxidativ trocknend, oder physikalisch trocknend (vgl. hierzu Römppe Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 und 275) sind. Gleiches gilt für die wäßrigen Beschichtungsstoffe und Dichtungsmassen 25 sinngemäß.

Die Anwendung von Vernetzungsmitteln entfällt außerdem, wenn die in den erfindungsgemäßen wäßrigen Lacken enthaltenen erfindungsgemäßen acrylatmodifizierten Alkydharze selbstvernetzende Eigenschaften haben. Dies gilt 30 für die erfindungsgemäßen Klebstoffe und Dichtungsmassen sinngemäß.

Sollen die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen nicht nur thermisch sondern auch mit aktinischer Strahlung härtbar (Dual Cure) sein, enthalten sie übliche und bekannte Additive, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, insbesondere sichtbares Licht, UV-Licht oder Röntgenstrahlung, oder Korpuskularstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, zu verstehen. Besonders bevorzugt wird UV-Licht angewandt. Beispiele geeigneter Bestandteile, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, sind (meth)acryl-, allyl-, vinyl- oder dicyclopentadienylfunktionelle (Meth)Acrylatcopolymere oder Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyesteracrylate, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate oder die entsprechenden Methacrylate.

Des weiteren kann der erfindungsgemäße wäßrige Lack übliche und bekannte Bindemittel, insbesondere hydroxylgruppenhaltige Bindemittel, als Additive enthalten.

Die Bindemittel können den unterschiedlichsten Oligomer- und Polymerklassen entstammen. Beispiele geeigneter Oligomer- und Polymerklassen sind statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von olefinisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen. Hinsichtlich möglicherweise vorhandener Substituenten oder reaktiver funktioneller Gruppen gilt das vorstehend bei den Monomeren (a) Gesagte sinngemäß.

Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate sind Poly(meth)acrylate und partiell verseifte Polyvinylester.

- 5 Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze sind Polyester, Alkydharze, inklusive der hierin beschriebenen, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyhamstoffe, Polyamide oder Polyimide.
- 10 Weitere Beispiele geeigneter Additive sind organische und anorganische Füllstoffe, thermisch härtbare Reaktiverdünner, Sikkative, niedrig siedende und/oder hochsiedende organische Lösemittel („lange Lösemittel“), UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, thermolabile radikalische Initiatoren, Katalysatoren für die Vernetzung, Entlüftungsmittel, Slipadditive,
- 15 Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Netzmittel, Haftvermittler, Verlaufmittel, filmbildende Hilfsmittel, rheologiesteuernde Additive oder Flammenschutzmittel. Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

20

Diese lackübliche Additive können, wie vorstehend erwähnt, im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bereits den Dispersionen 1 zugesetzt werden, sofern sie die Pfropfmischpolymerisation nicht inhibieren oder völlig unterbinden.

- 25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungsstoffe, insbesondere der wäßrigen Lacke, Klebstoffe und Dichtungsmassen weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder

nach den für die Herstellung der jeweiligen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen geeigneten Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe dienen der Herstellung erfindungsgemäßer  
5 Klebschichten auf grundierten und ungrundierten Substraten.

Die erfindungsgemäßen Dichtungsmassen dienen der Herstellung erfindungsgemäßer Dichtungen auf und in grundierten und ungrundierten Substraten.

10

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungsstoffe dienen der Herstellung ein- oder mehrschichtiger Klarlackierungen oder farb- und/oder effektgebender Lackierungen auf grundierten und ungrundierten Substraten.

15 Ganz besondere Vorteile resultieren bei ihrer Verwendung zur Herstellung von pigmentierten Basislackierungen, insbesondere im Rahmen des sogenannten Naß-in-naß-Verfahrens, bei dem ein Basislack, insbesondere ein Wasserbasislack, auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert und getrocknet, indes nicht gehärtet wird, wonach man auf die Basislackschicht einen Klarlack appliziert und  
20 die resultierende Klarlackschicht gemeinsam mit der Basislackschicht thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) härtet.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Schichten unter der Anwendung von Hitze oder der  
25 kombinierten Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung (Dual Cure) nicht geschädigt werden, in Betracht; das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien. Demnach sind die  
30 erfindungsgemäßen Lackierungen, Klebschichten oder Dichtungen auch für

Anwendungen außerhalb der Automobilerstlackierung und der Autoreparaturlackierung geeignet. Hierbei kommen sie insbesondere für die Lackierung, das Verkleben und/oder das Abdichten von Möbeln und für die industrielle Anwendung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die  
5 Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Anwendungen eignen sie sich für die Lackierung, das Verkleben und/oder das Abdichten praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen oder elektrotechnische  
10 Bauteile wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch  
15 kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

Es können auch grundierte oder ungrundierte Kunststoffteile aus z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PC/PBT, PC/PA, PET, PMMA, PP, PS, SB,  
20 PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert, geklebt oder abgedichtet werden. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit  
25 einer Hydrogrundierung versehen werden.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Klebstoffe, Dichtungsmassen und Beschichtungsstoffe kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen  
30 erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die



Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird. Enthalten die erfindungsgemäßen Klebstoffe, Dichtungsmassen und Beschichtungsstoffe Bestandteile, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, wird die Applikation vorzugsweise unter Ausschluß von Licht durchgeführt.

Je nach ihrer stofflichen Zusammensetzung können die applizierten Schichten aus den erfindungsgemäßen Klebstoffen, Dichtungsmassen und Beschichtungsstoffen oxidativ (lufttrocknend), thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet werden.

Bei der oxidativen Härtung brauchen keine weiteren apparativen Maßnahmen ergriffen zu werden. Gegebenenfalls kann die oxidative Härtung durch höhere Temperaturen unterstützt werden.

Die applizierten Schichten aus den erfindungsgemäßen Klebstoffen, Dichtungsmassen und Beschichtungsstoffen können desweiteren in üblicher und bekannter Weise – gegebenenfalls nach einer gewissen Ruhezeit, die dem Verlauf der Schichten und/oder dem Verdampfen flüchtiger Bestandteile dient – auch thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet.

Methodisch weist die thermische Härtung keine Besonderheiten auf, sondern es werden die üblichen und bekannten Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 200 °C, Härtingszeiten im Bereich von einer Minute bis drei Stunden und Vorrichtungen wie Heizstrahler oder Umluftöfen angewandt.

Auch die Härtung mit aktinischer Strahlung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch

Bestrahlen mit UV-Lampen und/oder Elektronenstrahlquellen vorzugsweise unter Inertgas.

Bei der Härtung der erfindungsgemäßen Dual Cure-Klebstoffe, -Dichtungsmassen  
5 und -Beschichtungsstoffe können die thermische Härtung und Härtung mit  
aktinischer Strahlung gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden  
die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der  
thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung  
geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der  
10 Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der  
Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am  
vorteilhaftesten ist, aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls  
unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

15 Die aus den erfindungsgemäßen Dichtungsmassen hergestellten  
erfindungsgemäßen Klebschichten und Dichtungen haben auch unter extremen  
klimatischen Bedingungen eine hervorragende Klebkraft und Dichtungsfähigkeit  
auch über lange Zeiträume hinweg.

20 Die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen hergestellten  
erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen einen hervorragenden Verlauf und  
einen hervorragenden optischen Gesamteindruck auf. Sie sind witterungsstabil,  
säurebeständig und feuchtigkeitsbeständig und vergilben auch im tropischen  
Klima nicht. Sie sind daher im Innen- und Außenbereich verwendbar.

25

Daher zeichnen sich auch die erfindungsgemäßen grundierten und ungrundierten  
Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen,  
industrielle Bauteile, inklusive Kunststoffteile, Emballagen, Coils und elektrische  
Bauteile, oder Möbel, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung  
30 beschichtet, mit mindestens einer erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet

und/oder mit mindestens einem erfindungsgemäßen Klebstoff verklebt sind, durch besondere technische und wirtschaftliche Vorteile, insbesondere eine lange Gebrauchsdauer, aus, was sie für die Anwender besonders attraktiv macht.

## 5 Beispiele

### Herstellbeispiel 1

#### Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Allyloxygruppen 10 enthaltenden Alkydharzes

In einen für die Herstellung von Alkydharzen geeigneten Rührkessel, ausgerüstet mit Rückflußkühler, Wasserabscheider und Rührer, wurden 225 Gewichtsteile Kokosfettsäure, 30,5 Gewichtsteile Benzoesäure, 368,5 Gewichtsteile  
15 Trimethylolpropan, 63,6 Gewichtsteile Diethylenglykol, 207,5 Gewichtsteile Isophthalsäure, 0,2 Gewichtsteile Zinnoxidhydrat, 185 Gewichtsteile Phthalsäuranhydrid, 62,64 Gewichtsteile Trimethylolpropanmonoallylether und 60 Gewichtsteile Xylol eingewogen. Anschließend wurde die Temperatur der Mischung auf maximal 230 °C gesteigert, bis eine Säurezahl von kleiner 10 mg  
20 KOH/g erreicht war. Anschließend wurde auf 160 °C abgekühlt, und es wurden 96,0 Gewichtsteile Trimellithsäureanhydrid zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 180 °C erhöht, bis eine Säurezahl von 30 bis 35 mg KOH/g erreicht war und die Viskosität der Reaktionsmischung (60 %ig in Propylenglykol) 5,0 bis 6,0 dPas betrug. Der  
25 Festkörpergehalt lag bei 100 Gew.-%. Die Glasübergangstemperatur des Alkydharzes lag bei -23 °C. Sein zahlenmittleres Molekulargewicht betrug 1762 Dalton; die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts  $M_w/M_n$  lag bei 3,0. Das Alkydharz wurde mit Propylenglykol angelöst, so daß ein Festkörpergehalt von 85 Gew.-% erhalten wurde.

30

## Beispiel 1

### Der Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion

- 5 In ein für die Polymerisation geeignetes Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler und zwei Zulaufgefäßen, wurden 938 Gewichtsteile Wasser, und 300 Gewichtsteile des 85 %igen Alkydharzes des Herstellbeispiels 1 eingewogen und auf 80°C erwärmt. Die resultierende Mischung wurde unter Rühren mit 36,2 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin versetzt. Hiernach wies die Dispersion einen
- 10 Festkörpergehalt von 20 Gew.-% auf. In diese Dispersion wurden - gleichzeitig beginnend - bei einer Reaktionstemperatur von 82 °C zum einen eine Mischung aus 64,5 Gewichtsteilen Styrol, 75,2 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat, 56,8 Butylmethacrylat und 31,4 Gewichtsteilen Methacrylsäure während zwei Stunden und zum anderen eine Mischung aus 11,5 tert.-Butylperoxy-2-
- 15 ethylhexanoat und 6 Gewichtsteilen Propylenglykol während 2,25 Stunden zudosiert. Nach Zulaufende wurde die resultierende Dispersionen während vier Stunden bei 82 °C nachpolymerisiert. Danach wurden - gleichzeitig beginnend - bei einer Reaktionstemperatur von 82 °C zum einen eine Mischung aus 114 Gewichtsteilen Styrol, 127 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat und 27,5
- 20 Gewichtsteilen Butylmethacrylat während drei Stunden und zum anderen eine Mischung aus 19 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 12 Gewichtsteilen Propylglykol während 3,25 Stunden zudosiert. Nach Zulaufende wurde die resultierende Dispersion während vier Stunden bei 82 °C nachpolymerisiert. Es resultierte eine erfindungsgemäße Dispersion mit einem
- 25 Festkörpergehalt von 64 Gew.-%. Die Säurezahl des acrylatmodifizierten Alkydharzes betrug 33,5 mg KOH/g. Seine Hydroxylzahl (theoretisch) lag bei 123 mg KOH/g. die Dispersionen wurde zu 80 Mol-% mit Dimethylethanolamin neutralisiert. Die Dispersion wies hiernach einen pH-Wert von 7,3 auf. Sie konnte während acht Wochen bei 40°C gelagert werden, ohne daß sich hierbei ein
- 30 Bodensatz bildete.

Für die Verwendung zur Herstellung erfindungsgemäßer wäßriger Lacke wurde die Dispersion mit Wasser auf einen Festkörpergehalt von 40 Gew.-% eingestellt. Die erfindungsgemäße Dispersion war hervorragend für die Herstellung von  
5 Zweikomponentensystemen und Einkomponentensysteme, insbesondere Zweikomponentenlacken und Einkomponentenlacken geeignet.

### **Herstellbeispiel 2**

#### **10 Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Allyloxygruppen enthaltenden Alkydharzes**

In einen für die Herstellung von Alkydharzen geeigneten Rührkessel, ausgerüstet mit Rückflußkühler, Wasserabscheider und Rührer, wurden 193,8 Gewichtsteile  
15 Juvandolefettsäure, 193,8 Gewichtsteile Sonnenblumenfettsäure, 16,9 Gewichtsteile Benzoesäure, 204,1 Gewichtsteile Trimethylolpropan, 14,1 Gewichtsteile Diethylenglykol, 114,9 Gewichtsteile Isophthalsäure, 0,11 Gewichtsteile Zinnoxidhydrat, 106,6 Gewichtsteile Hexahydrophthalsäure, 69,4 Gewichtsteile Trimethylolpropanmonoallylether und 33,2 Gewichtsteile Xylol  
20 eingewogen. Anschließend wurde die Temperatur der Mischung auf maximal 230 °C gesteigert, bis eine Säurezahl von kleiner 10 mg KOH/g erreicht war. Anschließend wurde auf 160 °C abgekühlt, und es wurden 53,2 Gewichtsteile Trimellithsäureanhydrid zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 180 °C erhöht, bis eine Säurezahl von 30 bis 35  
25 mg KOH/g erreicht war und die Viskosität der Reaktionsmischung (60 %ig in Propylenglykol) 1,0 bis 2,0 dPas betrug. Der Festkörpergehalt lag bei 100 Gew.-%.

### **Beispiel 3**

30

### Der Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion

In ein für die Polymerisation geeignetes Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler und zwei Zulaufgefäßen, wurden 410,8 Gewichtsteile Wasser, 5 13,8 Gewichtsteile eines handelsüblichen Emulgators (Pluriol® A 010 R), 23,1 Gewichtsteile Butylglykol und 130,9 Gewichtsteile des Alkydharzes gemäß dem Herstellbeispiel 2 eingewogen und auf 80°C erwärmt. Die resultierende Mischung wurde unter Rühren mit 19,3 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin versetzt. Hiernach wies die Dispersion einen Festkörpergehalt von 25 Gew.-% auf. In diese 10 Dispersion wurden - gleichzeitig beginnend - bei einer Reaktionstemperatur von 82 °C zum einen eine Mischung aus 58,5 Gewichtsteilen Styrol, 44,2 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat, 70,1 Gewichtsteilen Butylacrylat und 16,1 Gewichtsteilen Methacrylsäure während drei Stunden und zum anderen eine Mischung aus 9,83 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 6,1 15 Gewichtsteilen Butylenglykol während 3,25 Stunden zudosiert. Nach Zulaufende wurde die resultierende Dispersion während vier Stunden bei 82 °C nachpolymerisiert. Danach wurden - gleichzeitig beginnend - bei einer Reaktionstemperatur von 82 °C zum einen eine Mischung aus 33,1 Gewichtsteilen Styrol, 22,6 Gewichtsteilen Hydroxypropylacrylat und 54,2 Gewichtsteilen 20 Butylacrylat während zwei Stunden und zum anderen eine Mischung aus 5,9 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 3,1 Gewichtsteilen Propylenglykol während 2,25 Stunden zudosiert. Nach Zulaufende wurde die resultierende Dispersion während vier Stunden bei 82 °C nachpolymerisiert. Hiernach wurde soviel Wasser hinzugegeben, daß eine erfindungsgemäß 25 Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 48 Gew.-% resultierte. Der pH-Wert Dispersion betrug 7,3. Das erfindungsgemäße acrylatmodifizierte Alkydharz wies eine Säurezahl von 33,5 mg KOH/g, eine theoretische Hydroxylzahl von 84 mg KOH/g und eine Glasübergangstemperatur von 6,5 °C auf.

Die erfindungsgemäße Dispersion konnte während acht Wochen bei 40°C gelagert werden, ohne daß sich hierbei ein Bodensatz bildete. Für die Verwendung zur Herstellung erfindungsgemäßer wäßriger Lacke wurde sie mit Wasser auf einen Festkörpergehalt von 40 Gew.-% eingestellt.

5

#### Beispiel 4

#### Herstellung eines erfindungsgemäßen wäßrigen oxidativ trocknenden Lacks

10 Für die Herstellung des erfindungsgemäßen wäßrigen oxidativ trockenen Lacks wurde zunächst eine Pigmentweißpaste aus 18 Gewichtsteilen der Dispersion gemäß Beispiel 3, 3 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser, 8,9 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Dispergierhilfsmittels (Disperse Ayd® W22R der Firma  
15 Firma Thioxide) hergestellt. Die Bestandteile wurden vermischt, und die resultierende Mischung wurde mit Wasser auf einen Festkörpergehalt von 70 Gew.-% eingestellt und auf einer Perlmühle gemahlen, bis ein Pigment-Teilchendurchmesser von < 15µm erreicht war.

20 Zu 64 Gewichtsteilen der Dispersion gemäß Beispiel 3 wurden 1,8 Gewichtsteilen einer Sikkativmischung, bestehend aus Strontiumoctoat, Kobaltoctoat und Calciumoctoat (50 Gew.-% Festkörpergehalt; Siccato® R938 der Firma Akzo) zudosiert. Danach wurden 21 Gewichtsteile der vorstehend beschriebenen Pigmentsweißpaste, 4 Gewichtsteile Butylen  
25 glykol, 0,5 Gewichtsteile eines handelsüblichen Verdickers (Rheolate® R278 der Firma Kronos Titan) und 0,4 Gewichtsteile eines handelsüblichen Entschäumers (Byk® R024 der Firma Byk Chemie) zugegeben. Anschließend wurden 5,0 Gewichtsteile einer handelsüblichen Wachseulsion (Aquacer® R535 der Firma Byk-Cera Chemie) und 0,3 Gewichtsteile eines Rheologiehilfsmittels (Bentone®

R L/T der Firma Kronos Titan) eingearbeitet. Der resultierende erfindungsgemäße wäßrige Lack wurde mit Wasser auf Applikationsviskosität eingestellt.

Der erfindungsgemäße wäßrige Lack konnte auf die unterschiedlichsten Substrate,  
5 wie Holz, Glas, Kunststoffe oder Stahl, appliziert werden. Nach der oxidativen Trocknung lieferte er Beschichtungen von sehr gutem Verlauf, hohem Glanz und hoher Deckkraft.



**Patentansprüche**

5

1. Wäßrige Dispersion eines acrylatmodifizierten Alkydharzes, herstellbar, indem man in der Gegenwart mindestens eines wassermischbaren Diols

10

- (1) mindestens ein Alkydharz, das, bezogen auf seine Gesamtmenge, 0,1 bis 10 Gew.-% seitenständige und/oder endständige Allyloxygruppen enthält, in Wasser dispergiert, wodurch die Dispersion 1 resultiert,

15

- (2) eine Mischung aus Methacrylsäure und mindestens einem weiteren carbonsäuregruppenfreien olefinisch ungesättigten Monomeren in der Dispersion 1 pfropfinischpolymersiert, wodurch die Dispersion 2 resultiert, und

20

- (3) einmal oder n-mal

- (3.1) mindestens ein säuregruppenfreies olefinisch ungesättigtes Monomer und/oder

25

- (3.2) mindestens eine Mischung aus mindestens einem säuregruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren und mindestens einem säuregruppenfreien olefinisch ungesättigten Monomeren

30

- in der aus dem jeweils vorangehenden Verfahrensschritt (2) oder (2) bis (n-1) resultierenden Dispersion 2 oder 2 bis n-1

- 5 pfropfmischpolymerisiert, mit der Maßgabe, daß im Verfahrensschritt (3) oder dessen Wiederholungen (3) bis (n) Säuregruppen in einer Menge eingebaut werden, die insgesamt höchstens 90 Mol-% der im Verfahrensschritt (2) eingebauten Menge an Säuregruppen entspricht.
2. Die wäßrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkydharz, bezogen auf seine Gesamtmenge, 0,1 bis 10 Gew.-% an Allylethergruppen enthält.
- 10 3. Die wäßrige Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkydharz einen Ölgehalt, bezogen auf seine Gesamtmenge, von 20 bis 70 Gew.-% aufweist.
- 15 4. Die wäßrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das acrylatmodifizierte Alkydharz, bezogen auf das Harz, 20 bis 80 Gew.-% pfropfmischpolymerisiertes Polyacrylat enthält.
- 20 5. Die wäßrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfmischpolymerisation in der Gegenwart von Ethylenglykol, Propylenglykol und/oder Butylenglykol durchgeführt wird.
- 25 6. Die wäßrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfmischpolymerisation in der Gegenwart mindestens eines lacküblichen Additivs durchgeführt wird.
7. Luftrocknende Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, die mindestens eine wäßrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 enthalten oder hieraus bestehen.

30

8. Thermisch härtbare Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, die mindestens eine wäßrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 enthalten.
- 5 9. Thermisch härtbare Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Vernetzungsmittel enthalten.
10. Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auf und in ungründierten Substraten, herstellbar aus den Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8.
- 10
11. Grundierte und ungründierte Substrate, die mindestens eine Beschichtung, Klebschicht oder Dichtung gemäß Anspruch 9 aufweisen.

15

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**